

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-35913

(43)公開日 平成7年(1995)2月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20		8507-2K		
B 3 2 B 7/02	1 0 3	7148-4F		
C 0 8 K 3/00	K A A			
C 0 9 D 7/12	P S J			

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平5-175606	(71)出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日 平成5年(1993)7月15日	(72)発明者 渡瀬 貴則 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
	(72)発明者 松永 忠興 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 プラスチック光学物品

(57)【要約】

【目的】透明性、色分解性、耐久性、耐熱性、導電性、ガスバリヤ性、耐擦傷性、および耐薬品性に優れたプラスチック光学物品を提供する。

【構成】下記のAからなる基板上の少なくとも1部に、B層を有するプラスチック光学物品において、B層が1層以上からなり、B層のうちの少なくとも1層が染料受容性を有し、かつ分光特性の異なる3種類以上の染料によって10～染め分けられていることを特徴とするプラスチック光学物品

A. 透明樹脂

B. 無機微粒子を含む硬化被膜

【効果】透明性、色分解性、耐久性、耐熱性、導電性、ガスバリヤ性、耐擦傷性、および耐薬品性に優れたプラスチック光学物品が得られ、各種ディスプレイの色分解用途のカラーフィルターなどとして好ましく使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記のAからなる基板上の少なくとも1部に、B層を有するプラスチック光学物品において、B層が1層以上からなり、B層のうち少なくとも1層が染料受容性を有し、かつ、分光特性の異なる3種類以上の染料によって10～200μm毎のパターンに染め分けられていることを特徴とするプラスチック光学物品。

A. 透明樹脂
B. 無機微粒子を含む硬化被膜

【請求項2】下記のAからなる基板上の少なくとも1部に、B、Cの各層を有するプラスチック光学物品において、B、Cの各層が1層以上からなり、B層のうちの少なくとも1層が染料受容性を有し、かつ、分光特性の異なる3種類以上の染料によって10～200μm毎のパターンに染め分けられていることを特徴とするプラスチック光学物品。

A. 透明樹脂
B. 無機微粒子を含む硬化被膜
C. 透明導電膜

【請求項3】下記のAからなる基板上の少なくとも1部に、B、C、Dの各層を有するプラスチック光学物品において、各層が1層以上からなり、BまたはD層のうちの少なくとも1層が染料受容性を有し、かつ、分光特性の異なる3種類以上の染料によって10～200μm毎のパターンに染め分けられていることを特徴とするプラスチック光学物品。

A. 透明樹脂
B. 無機微粒子を含む硬化被膜
C. 透明導電膜
D. 親水性樹脂と有機ケイ素化合物を主成分としてなる硬化被膜

【請求項4】下記のAからなる基板上の少なくとも1部に、B、C、Eの各層を有するプラスチック光学物品において、各層が1層以上からなり、B層のうちの少なくとも1層が染料受容性を有し、かつ、分光特性の異なる3種類以上の染料によって10～200μm毎のパターンに染め分けられていることを特徴とするプラスチック光学物品。

A. 透明樹脂
B. 無機微粒子を含む硬化被膜
C. 透明導電膜
E. 金属酸化物膜および/または金属塗化物膜

【請求項5】下記のAからなる基板上の少なくとも1部に、B、C、D、Eの各層を有するプラスチック光学物品において、各層が1層以上からなり、B、DまたはE層のうちの少なくとも1層が染料受容性を有し、かつ、分光特性の異なる3種類以上の染料によって10～200μm毎のパターンに染め分けられていることを特徴とするプラスチック光学物品。

A. 透明樹脂

10

B. 無機微粒子を含む硬化被膜
C. 透明導電膜
D. 親水性樹脂と有機ケイ素化合物を主成分としてなる硬化被膜
E. 金属酸化物膜および/または金属塗化物膜

【請求項6】該A、B、C、D、Eの各層について、B-A-D-B-E-C、B-D-A-B-E-CまたはB-D-A-D-B-E-Cの順に積層されていることを特徴とする請求項5記載のプラスチック光学物品。

【請求項7】該染料受容性を有する層の表面の平滑性が、100オングストローム以下であることを特徴とする請求項1、2、3または4記載のプラスチック光学物品。

【請求項8】該染料受容性を有する層が10～80%の無機微粒子を含むことを特徴とする請求項1、2、3または4記載のプラスチック光学物品。

【請求項9】該無機微粒子を含む硬化被膜が、平均粒子径1～300μmのシリカ、酸化アンチモン、チタニア、アルミナ、ジルコニアおよび酸化タンゲスタンから選ばれる少なくとも一種の微粒子を含むシリカ系硬化被膜であることを特徴とする請求項1記載のプラスチック光学物品。

【請求項10】該親水性樹脂と有機ケイ素化合物を主成分としてなる硬化被膜が、親水性樹脂としてポリビニルアルコール、下記の一般式(1)で表される有機ケイ素化合物および下記の一般式(2)で表されるアルミニウムキレート化合物を主成分としてなることを特徴とする請求項3記載のプラスチック光学物品。

一般式(1) $R^1 \cdot R^2 \cdot SiX_{4-a-b}$

(ここで、 R^1 は炭素数1～10の有機基であり、 R^2 は炭素数1～6の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基、Xは加水分解性基であり、aおよびbは0または1である。)

一般式(2) $A_1 X_n Y_{3-n}$

(ここで、式中のXはOL (Lは低級アルキル基を示す)、Yは、一般式(3) $M^1 COCH_2 COM^2$ (M^1 、 M^2 はいずれも低級アルキル基)および一般式(4) $M^3 COCH_2 COOM^4$ (M^3 、 M^4 はいずれも低級アルキル基)で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少なくとも一つであり、nは0、1または2である。)

【請求項11】該親水性樹脂と有機ケイ素化合物を主成分としてなる硬化被膜が、平均粒子径が1～300μmの微粒子状シリカを含むことを特徴とする請求項1記載のプラスチック光学物品。

【請求項12】該透明樹脂が、160°C以上のガラス転移温度を有することを特徴とする請求項1記載のプラスチック光学物品。

【請求項13】該透明樹脂が、架橋樹脂であることを特徴とする請求項1記載のプラスチック光学物品。

40

2

50

【請求項14】該透明導電膜が、100～5000オンストロームの厚みを有することを特徴とする請求項2記載のプラスチック光学物品。

【請求項15】該金属酸化物膜および／または金属窒化物膜が、50～2000オンストロームの厚みを有することを特徴とする請求項4記載のプラスチック光学物品。

【請求項16】該金属酸化物膜および／または金属窒化物膜が、Si、AlおよびTiから選ばれる金属の酸化物および／または窒化物からなることを特徴とする請求項4記載のプラスチック光学物品。

【請求項17】該透明樹脂が、マレイミド系单量体を20～98重量%共重合してなる樹脂であることを特徴とする請求項1記載のプラスチック光学物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明性、耐久性、耐熱性、導電性、ガスバリヤ性、耐擦傷性、および耐薬品性に優れたプラスチック光学物品に関するものであり、特に、カラー液晶表示素子、カラー固体撮像素子などにおいて色分解用途のカラーフィルターとして好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】一般にプラスチック材料は軽量で、耐衝撃性、加工性および大量生産性に優れることから、近年光学フィルター、光学レンズおよび光ディスク等の光学素子用材料としての需要が拡大しつつある。これらの光学素子用プラスチック材料としては、現在、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンおよびポリカーボネートなどの透明樹脂が主に用いられている。

【0003】また、これらのプラスチック成形体の上に、染料受容物質よりなる染料受容層を設け三原色からなる色パターンを形成し、カラー液晶表示素子、カラー固体撮像素子などにおける色分解のためのカラーフィルターとして用いる検討が試みられている。

【0004】これらのカラーフィルターは、プラスチック基板上に、染色法、顔料分散法、電着法、蒸着法、印刷法などの方法により、レッド、グリーン、ブルーのそれぞれの着色パターン層を形成した後、その上に保護膜を形成して平滑化しカラーフィルター層としている。着色パターン層の形成方法としては、染色法と顔料分散法を中心である。その中でも、染色法によるカラーフィルターの特徴は、染料の種類が豊富であり、かつ複数の染料を組み合わせることにより、種々の分光特性が得られることにある。この染色法によるカラーフィルターの製造法としては、通常、三原色からなる複数の染色層を積層して構成される多層型のものが知られている。このカラーフィルターは、一般的には、次の工程によって製造される。

【0005】(1) 基板上に、ゼラチンなどの染料受容

10

物質に重クロム酸アンモニウム等の感光剤を加えた液体を塗布して感光性を有する染料受容層を形成し、次に、この染料受容層をフォトリソグラフィー技術を用いて所定のパターンに形成する。

【0006】(2) バターニングされた染料受容層を所定の分光特性を有する染料によって染色し、第1の染色層を形成する。

【0007】(3) 第1の染色層の表面全体を、タンニン酸などの化学薬品により防染処理する。

【0008】(4) (1)～(3)と同様の工程を繰り返すことにより、第1の染色層部分以外の部分に第2および第3の染色層を形成する。

【0009】(5) 得られた染色層の上に、透明な保護膜を形成し、染色層の保護と平坦化を行う。

【0010】しかし、このような多層型カラーフィルターの製造方法においては、染料の種類によっては、染料受容層への染料の固着効果や混染の防止効果が不充分である。また、これらのフォトリソグラフィー技術を用いて得られた着色パターンは、隣接するパターン間に遮光層あるいは隙間を設けなければならないため、染料受容層上に透明な保護膜を形成した場合においても、特にスーパーツイステッドネマチック(STN)方式の場合に要求されるような平滑性(±0.1μm以内)を満足させることは困難である。

【0011】上記のような問題点を解決するためには、単層型、すなわち单一の染料受容層が分光特性の異なる複数の染料によって染め分けられた色パターンを有するカラーフィルターの開発が必要であり、例えば、特開昭61-285402号公報にその製造技術が開示されている。該公報におけるカラーフィルターは、染料受容層を構成する染料受容物質として、ゼラチンなどの天然タンパク質やカチオン性基を含有する重合性单量体(2-メタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドなど)に由来する構成単位を有する重合体を用いている。しかし、これらの染料受容層は、かかる染料受容物質を基板上に塗布した後、塗膜を紫外線あるいは熱により架橋させて得られるものであり、架橋時の収縮により表面に凹凸が生じやすく、また、染色後の染料成分の溶出が起こりやすいので、表面の凹凸の解消および染料成分の溶出の抑制のため、多層型カラーフィルターと同様に染料受容層の表面にポリビニルアルコールの架橋体からなる保護層を必要としている。しかし、これらの従来の技術に基づくカラーフィルターを用いて、STN型液晶ディスプレイを製作した場合、前記の染料受容層の保護層を設けなければならないため、液晶ディスプレイ全体の光線透過率を損ない、明確な明暗表示および色度表示が得られにくくなる。また、STN型カラー液晶ディスプレイでは、フィルタニ層すなわち染料受容層上に透明導電膜を設ける必要があり、配向膜の焼成など液晶ディスプレイ製作時に要する熱処理時に、保護層と透明

20

30

40

50

導電膜の間の熱膨脹率の著しい差により、透明導電膜にクラックが生じやすいという欠点を有している。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】このような欠点を解消するためには、保護層の不要な染料受容層の開発が必要となる。すなわち、染料受容層の表面の凹凸が非常に小さく（表面平滑性が±0.1μm以内）、染料の溶出を防ぎ、かつ染料受容層と透明導電膜間の線膨脹率差が小さく、加熱処理時や吸湿時において透明導電膜にクラックが発生しないような染料受容層の開発が課題となる。

【0013】本発明は、上記問題を解決しようとするものであり、透明性、耐久性、耐熱性、導電性、ガスバリヤ性、耐擦傷性、および耐薬品性に優れたプラスチック光学物品を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、下記の構成を有する。

【0015】「下記のAからなる基板上の少なくとも1部に、B層を有するプラスチック光学物品において、B層が1層以上からなり、B層のうち少なくとも1層が染料受容性を有し、かつ、分光特性の異なる3種類以上の染料によって10~200μm毎のパターンに染め分けられていることを特徴とするプラスチック光学物品。

A. 透明樹脂

B. 無機微粒子を含む硬化被膜

本発明におけるA層-透明樹脂層は、以下に述べる透明樹脂を主成分として構成される。

【0016】本発明における透明樹脂としては、特に限定されるものではないが、ガラス転移温度130°C以上の透明樹脂が好適に用いられ、160°C以上のガラス転移温度を持つ樹脂であれば、耐熱性がさらに良好となりより好ましく用いられる。ここで、ガラス転移温度とは、高分子が非晶性のガラス状態からゴム状態へ変わる温度を示すが、転移領域においては弾性率、膨脹率、熱含量、屈折率、誘電率などの諸特性が変化する。これらの特性の変化からガラス転移温度の測定が可能であり、具体的には示差走査熱量分析(DSC)などによる公知の手法により評価できる（例えばJIS K7121）。

【0017】透明樹脂の機械的特性は、室温における曲げ弾性率を指標として表した場合、好ましくは200kg/mm²であり、より好ましくは330kg/mm²以上である。さらに、透明樹脂の透明性は、無着色時の全光線透過率を指標として表した場合、60%以上が好

10

ましく、より好ましくは80%以上である。透明樹脂は、透明性を損なわない範囲で無機物などとの複合系にすることも可能であり、また、シロキサン結合やフォスファゼン結合などの無機性結合が含まれていてもよい。

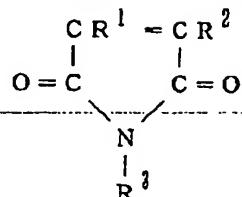
【0018】ガラス転移温度が130°C以上の透明樹脂の成分としては、例えば(i)ポリメタクリル酸、ポリカルボキシフェニルメタクリルアミドなどのポリメタクリル酸系樹脂やポリ(ビフェニル)スチレンなどのポリスチレン系樹脂などに代表されるポリオレフィン系樹脂、(ii)ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)に代表されるポリエーテル系樹脂、(iii)ポリ(オキシカルボニルオキシ-1,4-フェニレン)に代表されるポリカーボネート系樹脂、(iv)ポリ(オキシ-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブチレンオキシテレフタロイル)に代表されるポリエステル系樹脂、(v)ポリ(オキシ-1,4-フェニレンスルホニル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンスルホニル-1,4-フェニレン)などに代表されるポリスルホン系樹脂、(vi)ポリ(イミノイソフタロイルエミノ-4,4-ビフェニレン)に代表されるポリアミド系樹脂、(vii)ポリ(チオ-1,4-フェニレンスルホニル-1,4-フェニレン)に代表されるポリスルフィド系樹脂、(viii)不飽和ポリエステル系樹脂、(ix)エポキシ系樹脂、(x)メラミン系樹脂、(xi)フェノール系樹脂、(xii)ジアリルフタレート系樹脂、(xiii)ポリイミド系樹脂、(xiv)ポリフォスファゼン系樹脂などを挙げることができる。

【0019】また、これらの高分子群において架橋構造を導入して上記熱的特性を示す透明架橋樹脂を得ることが可能である。特に、透明性および成型性の観点からポリオレフィン系樹脂が好ましく、不飽和基を2個以上有する多官能单量体を含有してなる組成物を重合してなるポリオレフィン系共重合体がより好ましく用いられる。

上記共重合体としては、一般式(5)で表される单量体を20~98重量%、および不飽和基を2個以上有する多官能单量体を2~80重量%含有し、かつ、該一般式(5)で表される单量体と該不飽和基を2個以上有する多官能单量体との合計重量割合が、30重量%以上である組成物を重合してなる共重合体が好ましく用いられる。

【0020】

【化1】



(5)

なお、式中、 R^3 、 R^4 は水素、メチル基およびエチル基から選ばれる置換基を表わす。 R^5 は水素、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基から選ばれる置換基を表わす。

【0021】 R^3 と R^4 については、互いに、同種であっても異種であってもよい。 R^5 が炭化水素基である場合、具体例としては、(i) メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、オクタデシル基などの直鎖状アルキル基、(ii) イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基などの分枝状アルキル基、(iii) シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基などの脂環式炭化水素基、(iv) フェニル基、メチルフェニル基などのアリール基、(v) ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基などを挙げることができる。

【0022】さらに、 R^3 、 R^4 および R^5 は、フッ素、塩素、臭素などのハログノ基、シアノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基などの各種置換基で置換されたものであってもよい。

【0023】一般式(5)で示される化合物の具体例としては、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-0-メチルフェニルマレイミド、N-m-メチルフェニルマレイミド、N-p-メチルフェニルマレイミド、N-0-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-m-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-p-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-メトキシフェニルマレイミド、N-m-メトキシフェニルマレイミド、N-p-メトキシフェニルマレイミド、N-0-クロロフェニルマレイミド、N-m-クロロフェニルマレイミド、N-p-クロロフェニルマレイミド、N-0-カルボキシフェニルマレイミド、N-p-カルボキシフェニルマレイミド、N-p-ニトロフェニルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-イソプロピルマレイミドなどが挙げられる。

【0024】これらの単量体は、1種で、あるいは、2種以上の混合物として用いられ得る。また、耐熱性テスト後の黄変、耐候性の点からは、かかるマレイミド化合物の中でも、特にN-アルキルマレイミド、N-シクロアルキルマレイミドが好ましく、とくにN-isopropylマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドが好ましい。さらには、キャスト重合時のモノマ溶液の調製の容易さ、および前記特性を満足させ得るという点から、N-isopropylマレイミドとN-シクロヘキシルマレイミドなど、N-アルキルマレイミドとN-シクロアルキルマレイミドの併用が最も好ましい。併用時のN-アルキルマレイミドとN-シクロアルキルマレイミドの比率は、不飽和基を2個以上有する多官能単量体の種類、量などにより、適宜実験的に定められるべきものであるが、併用の効果を発現させるためには、N-アルキルマレイミド 100 重量部に対して、N-シクロア

ルキルマレイミドを 10 重量部から 500 重量部の範囲で使用することが好ましい。不飽和基を2個以上有する多官能単量体とは、前記マレイミドと共重合可能な不飽和官能基を2個以上有するモノマであり、共重合可能な官能基としては、ビニル基、メチルビニル基、アクリル基、メタクリル基などが挙げられる。また、分子中に異なる共重合可能な官能基が2個以上含まれるモノマも本発明で言うところの多官能単量体に含まれる。

【0025】以上のような不飽和基を2個以上有する多官能単量体の好ましい具体例としては、(i) エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロール(ジ/トリ)(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(ジ/トリ)(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(ジ/トリ/テトラ)(メタ)アクリレートなどの多価アルコールのジー、トリー、テトラ(メタ)アクリレート類、(ii) p-ジビニルベンゼン、o-ジビニルベンゼンなどの芳香族多官能モノマ、(iii) (メタ)アクリル酸ビニルエステル、(メタ)アクリル酸アリルエステルなどのエステル類、(iv) ブタジエン、ヘキサジエン、ペンタジエンなどのジエン類、(v) ジクロロホスファゼンを原料として重合多官能基を導入したホスファゼン骨格を有するモノマ、(vi) トリアリルイソシアヌレートなどの異原子環状骨格を有する多官能モノマなどが挙げられる。

【0026】上記のポリオレフィン系共重合体組成物中には、前記の一般式(3)で表わされる単量体が 20 ～ 98 重量% 含有されていることが好ましく、20 重量% 未満の場合には充分な耐熱性、機械的強度、光学等方性などの特性を満足させることができない場合がある。また、98 重量% を越える場合には、架橋度が低下し、耐溶剤性、低吸水率化などか不充分である場合がある。さらに、30 ～ 80 重量% であることが好ましく、さらに好ましくは 40 ～ 60 重量% である。

【0027】不飽和基を2個以上有する多官能単量体は、架橋重合体組成物中に 2 ～ 80 重量% の割合で含有されていることが好ましい。2 重量% 未満の場合には架橋が充分に進行せず、耐熱性、耐溶剤性などの低下が認められる傾向がある。また、80 重量% を越えると、耐衝撃性などが低下し、プラスチックとしての特性低下が著しくなるといった問題が生じる場合がある。

【0028】上記のポリオレフィン系共重合体組成物には、機械的強度の向上、光学等方性向上、高屈折率化、低吸水率化、染色性向上、耐熱性向上、耐衝撃性向上などを目的として、各種の共重合可能なモノマが好ましく併用される。かかる併用可能なモノマとしては、芳香族ビニル系単量体、オレフィン系ビニル単量体、(メタ)アクリル酸およびそのエステル系単量体、多価カルボン酸無水物などが挙げられる。かかる芳香族ビニル系

单量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンおよびプロモスチレンなどが挙げられる。通常は、性能および工業的に入手し易いなどの点からスチレン、 α -メチルスチレンおよび p -メチルスチレンなどが用いられる。また、他のビニル系单量体としては、(i)アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系单量体、(ii)メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸モーブチル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸、メタクリル酸などの(メタ)アクリル酸(エステル)系单量体、(iii)無水マレイン酸などが好ましい具体例として挙げられる。

【0029】上記のポリオレフィン系共重合体組成物における一般式(A)で表されるモノマと、不飽和基を2個以上有する多官能单量体との合計含有量は、架橋樹脂組成物中、30重量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは40重量%以上である。すなわち、30重量%未満では、透明性、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性などが不十分なポリマとなる場合がある。

【0030】本発明における透明樹脂には、耐光性、耐酸化劣化性、帶電防止性を向上させる目的から各種紫外線吸収剤、酸化防止剤、帶電防止剤を添加することも有用である。特に、耐薬品性や耐熱性を低下させずに、これらの性能を向上させることができることから、紫外線吸収性、あるいは、酸化防止性を有するモノマを共重合することが好ましい。かかるモノマの好ましい例としては、不飽和二重結合を有するベンゾフェノン系紫外線吸収剤、不飽和二重結合を有するフェニルベンゾエート系紫外線吸収剤、ヒンダードアミノ基を置換基として有する(メタ)アクリルモノマなどが挙げられる。これらの共重合モノマは0.5~20重量%の範囲で使用されることが好ましい。0.5重量%未満の場合には添加効果が認められず、また、20重量%を越える場合には、耐熱性、機械的強度などが低下する傾向がある。

【0031】透明樹脂の重合方法に関しては、特に制限はなく、通常公知の方法で重合することができる。透明樹脂がポリオレフィン系共重合体の場合、ラジカル開始剤の存在下または非存在下に上記の单量体混合物を所定の温度条件下に保つことによって重合することができる。塊状重合、溶液重合、懸濁重合および注型重合等各種の方法を用いることができる。本発明の透明架橋樹脂の重合度に関しては、特に制限はないが、重合率は高い方が好ましく、透明被膜などの溶液コーティング、真空蒸着などの後加工を考慮すると90%以上が好ましい。本発明の透明樹脂の重合は、30~250°Cの温度範囲で行うことが可能であるが、重合温度を130°C以上、より好ましくは150°C以上にすることにより重合率を高めることができる。

【0032】また、透明樹脂の成形法に関しても特に制

限はないが、押し出し成形、射出成形、溶液成膜および注型重合等各種の方法を用いることができる。効果的な成形法としては、注型重合法が挙げられる。また、機械的特性を考慮して、透明樹脂からなる基板の厚みは、0.1~10mmであることが好ましく、0.1~0.8mmであることがより好ましい。

【0033】本発明におけるB層となる無機微粒子を含む硬化被膜は、前記の無機微粒子以外に有機高分子を含有してなる被膜である。硬化被膜を構成する有機高分子の具体例としては、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、セルロース類、ポリビニルアルコール系樹脂、尿素樹脂、ナイロン樹脂、ポリカーボネート系樹脂などが挙げられる。また、これらの樹脂はそれぞれ単独での使用あるいは2種以上を併用することが可能であり、さらに各種硬化剤、架橋剤などを用いて三次元架橋することも可能である。特に表面硬度が重要な用途には、硬化可能な樹脂であることが好ましく、例えばアクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、メラミン系樹脂などの単独系ないしは複合系が好ましく使用される。また、表面硬度、耐熱性、耐薬品性、透明性などの諸特性を考慮した場合では、有機高分子としてシリコーン系樹脂を用いることが好ましく、下記一般式(1)で示される有機ケイ素化合物ないしはその加水分解物から得られるポリマを用いることがより好ましい。

【0034】

一般式(1) $R^1_a R^2_b SiX_{4-a-b}$

(ここで、 R^1 は炭素数1~10の有機基であり、 R^2 は炭素数1~6の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基、 X は加水分解性基であり、 a および b は0または1である。) 具体的な例としては、(i)メチルシリケート、エチルシリケート、 n -ブロピルシリケート、 i s-o-ブロピルシリケート、 n -ブチルシリケート、 s e-c-ブチルシリケート、および t -ブチルシリケートなどのテトラアルコキシシラン類、およびその加水分解物、(ii)メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブロキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 α -クロロプロピルトリエトキシシラン、 α -クロロプロピルトリアセトキシシラン、 α -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 α -アミノプロピルトリメトキシジラン、 α -アミノプロピルトリエトキシシラン、 α -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 α -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 N - β -(ア

10

20

30

40

50

【0035】これらの有機ケイ素化合物は1種または2種以上添加することが可能である。特に、染色性を付与する目的にはエポキシ基、グリシドキシ基を含む有機ケイ素化合物の使用が好適である。

【0036】シリコーン系樹脂を主成分としてなる被膜形成成分には、シリコーン樹脂の他に、(メタ)アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、セルロース類、ポリビニルアルコール系樹脂、尿素樹脂、ナイロン樹脂、ポリカーボネート系樹脂などを添加することが可能であり、透明性をそこなわず、表面硬度で満足する範囲であれば、とくに限定されるものではない。

【0037】これらの有機ケイ素化合物は、キュア温度を下げ、硬化をより促進させるためには加水分解して使用することが好ましい。加水分解物は、純水または塩酸、酢酸あるいは硫酸などの酸性水溶液を添加、攪拌することによって得られる。純水あるいは酸性水溶液の添加量を調節することによって加水分解の度合いをコントロールすることも容易に可能である。加水分解に際しては、一般式(A)で示される化合物に含まれる加水分解性基と等モル以上、3倍モル以下の純水または酸性水溶液の添加が硬化促進の点で好ましい。

【0038】加水分解に際しては、加水分解によりアルコール等が生成してくるため無溶媒で反応を行うことが

可能である。また、加水分解をさらに均一に行なう目的で有機ケイ素化合物と溶媒とを混合した後、加水分解を行なうことも可能である。また、目的に応じて加水分解後のアルコール等を加熱および／または減圧下に適當量除去して使用することも可能であるし、その後に適當な溶媒を添加することも可能である。

【0039】上記組成物は、通常押発性溶媒により希釈して液状組成物として塗布されることが好ましい。溶媒として塗布されるものは、特に限定されないが、使用にあたって被塗布物の表面性状を損なわないことが要求される。さらには、組成物の安定性、基材に対するぬれ性、押発性などを考慮して、溶媒は決められるべきである。また、溶媒は1種のみならず2種以上の混合物として用いることも可能である。溶媒としては、アルコール、エスチル、エーテル、ケトン、ハロゲン化炭化水素、トルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素、および非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。

【0040】また、無機微粒子を添加する目的としては、表面硬度の向上、屈折率の調節、機械的強度の向上、熱的特性の向上、無機微粒子を含む硬化被膜上に設けられる金属酸化物および／あるいは金属窒化物膜、透明導電膜の耐久性向上などが挙げられる。かかる無機微粒子としては、被膜状態で透明性を損わないものであればとくに限定されない。作業性向上、透明性付与の点から特に好ましい例としては、コロイド状に分散したゾルが挙げられる。さらに具体的な例としては、シリカゾル、酸化アンチモンゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、アルミナゾル、酸化タンクスティングルなどが挙げられる。無機微粒子の分散性を改良するために各種の微粒子表面処理を行っても、あるいは、各種の界面活性剤やアミンなどを添加してあっても何ら問題はない。

【0041】無機微粒子の添加量は、特に限定されないが、効果をより顕著に表すためには、透明被膜中に1重量%以上、80重量%以下であることが好ましい。すなわち、1重量%未満では、明らかな添加の効果が認められず、また、80重量%を越えるとプラスチック基体との接着性不良、被膜自体のクラックが発生したり、耐衝撃性が低下するなどの問題を生じる場合がある。

【0042】無機微粒子の粒子径は、特に限定されないが、通常は1～200mμ、好ましくは5～100mμ、さらに好ましくは20～80mμのものが使用される。平均粒子径が約1mμに満たないものは分散状態の安定性が悪く、品質の一定したものを得ることが困難であり、また200mμを越えるものは生成塗膜の透明性が悪く、濁りの大きなものしか得られない。

【0043】無機微粒子を含む硬化被膜形成時に使用されるコーティング組成物には、硬化促進や低温硬化などを可能とする目的で各種の硬化剤を併用してもよい。硬化剤としては各種エポキシ樹脂硬化剤、あるいは各種有機ケイ素樹脂硬化剤などが使用される。

【0044】これらの硬化剤の具体例としては、各種の有機酸およびそれらの酸無水物、窒素含有有機化合物、各種金属錯化合物、あるいは金属アルコキシド、さらにはアルカリ金属の有機カルボン酸塩、炭酸塩などの各種塩、さらには、過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤などが挙げられる。これらの硬化剤は2種以上混合して使用することも可能である。これらの硬化剤の中でも、コーティング組成物の安定性、コーティング後の被膜の着色の有無などの点から、特に下記の一般式(2)で示されるアルミニウムキレート化合物が有用である。

【0045】一般式(2) $A_1 X_n Y_{3-n}$
式中のXはOL(しは低級アルキル基を示す)、Yは、一般式(3) $M^1 COCH_2 COM^2$ (M^1 、 M^2 はいずれも低級アルキル基)で示される化合物に由来する配位子および、一般式(4) $M^3 COCH_2 COOM^4$ (M^3 、 M^4 はいずれも低級アルキル基)で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少なくとも一つであり、nは0、1または2である。

【0046】上記の一般式(2)で示されるアルミニウムキレート化合物としては、各種化合物を挙げることができるが、組成物への溶解性、安定性、硬化触媒としての効果などの観点から特に好ましいのは、アルミニウムアセチルアセトネット、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネット、アルミニウムマジーナーブトキシドーモノエチルアセトアセテート、アルミニウムマジーナーブロポキシドーモノメチルアセトアセテートなどである。これらのアルミニウムキレート化合物は、B層を成すコーティング組成物について1種または2種以上を混合して使用することも可能である。

【0047】無機微粒子を含む硬化被膜形成時に使用されるコーティング組成物には、塗布時におけるフローを向上させ、硬化被膜の平滑性を向上させて被膜表面の摩擦係数を低下させる目的で各種の界面活性剤を添加することも可能であり、とくにジメチルポリシロキサンとアルキレンオキシドとのブロックまたはグラフト共重合体、さらにはフッ素系界面活性剤などが有効である。

【0048】無機微粒子を含む硬化被膜形成時に使用されるコーティング組成物中には、被膜性能、透明性などを大幅に低下させない範囲で、無機微粒子以外の無機酸化物なども添加することができる。これらの添加物の併用によって基材との密着性、耐薬品性、表面硬度、耐久性、染色性などの諸特性を向上させることができる。添加可能な無機材料としては以下の一般式(6)で表される金属アルコキシド、キレート化合物および／またはその加水分解物が挙げられる。

【0049】一般式(6) $M(O R)_m$
(ここでRはアルキル基、アシル基、アルコキシアルキル基であり、mは金属Mの電荷数と同じ値である。Mと

してはケイ素、チタン、ジルコン、アンチモン、タンタル、ゲルマニウム、アルミニウムなどである。) さらに耐候性を向上させる目的で紫外線吸収剤、また耐熱劣化特性向上法として酸化防止剤を添加することも可能である。

【0050】透明樹脂、および親水性樹脂を主成分とする硬化被膜上に塗布される、無機微粒子を含む硬化被膜のコーティング組成物の塗布手段としては、刷毛塗り、浸漬塗り、ロール塗り、スプレー塗装、スピンドル塗装、流し塗りなどの通常行なわれる塗布方法が容易に使用可能である。

【0051】コーティング組成物の塗布にあたっては、清浄化、密着性、耐水性等の向上を目的として各種の前処理を施すことも有効な手段である。特に好ましく用いられる方法としては活性化ガス処理、薬品処理、紫外線処理などが挙げられる。これらの前処理は、連続的または段階的に併用して実施することも十分可能である。前記の活性化ガス処理とは、常圧もしくは減圧下において生成するイオン、電子あるいは励起された気体による処理である。これらの活性化ガスを生成させる方法としては、例えばコロナ放電、減圧下での直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電などによるものである。

【0052】ここで使用されるガスは特に限定されるものではないが、具体例としては酸素、窒素、水素、炭酸ガス、二酸化硫黄、ヘリウム、ネオン、アルゴン、フレオン、水蒸気、アンモニア、一酸化炭素、塩素、一酸化窒素、二酸化窒素などが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上混合しても使用可能である。前記の中で好ましいガスとしては、酸素を含んだものが挙げられ、空気などの自然界に存在するものであっても良い。さらには同様の目的で前記処理に際しては被処理基材の温度を上げることも可能である。

【0053】薬品処理の具体例としては、(i) 呪性ソーダなどのアルカリ処理、(ii) 塩酸、硫酸、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウムなどの酸処理、(iii) 有機溶剤処理などが挙げられる。

【0054】以上の前処理は連続的、または段階的に併用して実施することも十分可能である。

【0055】無機微粒子を含む硬化被膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、接着強度の保持、硬度などの点から0.1~50μmの間で好ましく用いられる。特に好ましくは0.3~10μmである。また、被膜の塗布にあたって、作業性、被膜厚さ調節などから各種溶剤により希釈して用いられるが、希釈溶剤としては例えば、水、アルコール、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが目的に応じて種々使用可能であり、必要に応じて混合溶媒を使用することも可能である。微粒子状無機

酸化物の分散性などの点から、水、アルコール、ジメチルホルムアミド、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、フェニルセロソルブなどの極性溶媒が好ましく用いられる。

【0056】無機微粒子を含む硬化被膜は、前記コーティング組成物を硬化させることによって得られるが、硬化は加熱処理によって行なわれる。加熱温度はコーティング組成物の組成、透明樹脂の耐熱性を考慮して適宜選択されるが、好ましくは50~250°Cである。50°C以下では、硬化が不充分であり、250°C以上では、硬化被膜の着色や劣化を生ずる。

【0057】なお、無機微粒子を含む硬化被膜は、その耐熱性、耐擦傷性および耐薬品性をさらに向上させる目的から、同一組成比、あるいは異種組成比からなる組成物を2層以上設けてなる多層膜として形成させても何ら問題はない。無機微粒子を含む硬化被膜を有する、透明樹脂の透明性は、無着色時の全光線透過率を指標として表した場合、60%以上が好ましく、さらには80%がより好ましい。また、光学等方性が要求される用途、例えば、液晶ディスプレイ用基板、光ディスク基板等の場合は、複屈折は30nm以下が好ましく、さらには15nm以下がより好ましい。

【0058】本発明におけるC層をなす透明導電膜としては、ITO、酸化錫、酸化カドミウムなどの金属酸化物、金、銀、銅、パラジウム、ニッケル、アルミニウム、クロムなどの金属、導電性高分子などの導電性薄膜が用いられる。中でも透明性、低抵抗などの諸特性を考慮した場合、ITOが好ましく用いられる。ITO膜などの金属酸化物薄膜、金属薄膜の成膜方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、コーティング法、スプレイ法などの公知の手法を用いることができる。また、スパッタリング法としては、直流方式、高周波方式、マグネットロン方式などの公知の方法が用いられる〔スパッタリング現象（金原義著、東京大学出版会発行、1984年刊行）参照〕。成膜時の基板温度は、透明性、低抵抗化、接着性、耐熱性、耐薬品性を考慮し、透明樹脂、硬化被膜の種類などによって適宜選択される。また、ITOの組成比は透明導電膜として要求される、表面抵抗値、比抵抗、透明性等によって決定されることが好ましいが、低抵抗化、透明性の観点から、SnO₂の含有量を25重量%以下とすることが好ましく、さらに、より低抵抗値にするためには、ITOターゲットをITOの真密度に近づけた高密度ITOターゲットの使用が好適である。透明導電膜の膜厚は、特に限定されないが、導電性、成膜時間および機械的特性を考慮して、150~5000オングストロームの範囲から適宜選択されることが好ましい。本発明におけるD層—親水性樹脂と有機ケイ素化合物を主成分としてなる硬化被膜は、親水性樹脂以外に有機ケイ素化合物

(またはその加水分解物) およびアルミニウムキレート化合物を含有してなる被膜である。

【0059】本発明における親水性樹脂とは、各種の水溶性樹脂、例えばセルロースのヒドロキシルアルキル置換誘導体、ポリアクリラミド、ポリ(メタ)アクリル酸およびその金属塩、ポリ酢酸ビニルの完全または部分ケン化物、ポリビニルピロリドン、さらにはポリヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートまたはその共重合体、アルキルポリアルキレンオキシド(メタ)アクリレートポリマーまたはその共重合体、親水性ウレタン樹脂などが挙げられ、ガスバリヤ性の発現が可能な程度に親水性があれば特に限定されない。特に、有機ケイ素化合物との相溶性、架橋性の点からはヒドロキシ基含有ポリマー、例えばヒドロキシアルキルセルロース、一般にポリビニルアルコールと呼ばれるポリ酢酸ビニルの完全または部分ケン化物、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレートまたはその共重合体が好ましい。ヒドロキシアルキルセルロースのさらに具体例としては、ヒドロキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどが挙げられる。また、ポリビニルアルコールとしては、平均重合度が250～3000、ケン化度が70モル%以上のポリビニルアルコールが本発明には好ましく用いられる。平均重合度が250より小さい場合は耐久性、特に耐水性に乏しく、また3000より大きい場合は塗料化した後粘度が大きくなるため平滑な塗膜が得にくいなど作業上の問題がある。さらにケン化度が70モル%より低い場合はガスバリヤ性の面で充分な性能が期待できない。

【0060】さらに、ポリヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリヒドロキシエチルメタアクリレート、ポリヒドロキシプロピルメタアクリレートやこれらのポリマー中の他モノマー、例えばメチルメタクリレートなどを共重合させたポリマーなどが挙げられる。

【0061】また、本発明における親水性樹脂と有機ケイ素化合物を主成分としてなる硬化被膜においては、有機ケイ素化合物およびアルミニウムキレート化合物を用いることが、耐久性、透明樹脂基材との接着性、耐水性および導電膜設置後のエッチング処理時に必要な耐塩酸性の向上の点で好ましく用いられる。また、これらの親水性樹脂、有機ケイ素化合物およびアルミニウムキレート化合物は、それぞれ1種または2種以上添加することが可能である。

【0062】まず、有機ケイ素化合物としては、特に限定されるものではないが、前記の一般式(1)で表される有機ケイ素化合物ないしはその加水分解物が好適である。これらの有機ケイ素化合物は、D層を成すコーティング組成物についてそれぞれ1種または2種以上添加することが可能である。

【0063】これらの有機ケイ素化合物は、キュア温度を下げ、硬化をより促進させるためには加水分解して使用することが好ましい。加水分解物は、純水または塩酸、酢酸あるいは硫酸などの酸性水溶液を添加、攪拌することによって得られる。純水あるいは酸性水溶液の添加量を調節することによって加水分解の度合いをコントロールすることも容易に可能である。加水分解に際しては、一般式(1)で示される化合物に含まれる加水分解性基と等モル以上、3倍モル以下の純水または酸性水溶液の添加が硬化促進の点で好ましい。

【0064】加水分解に際しては、加水分解によりアルコール等が生成してくるため無溶媒で反応を行うことが可能である。また、加水分解をさらに均一に行なう目的で有機ケイ素化合物と溶媒とを混合した後、加水分解を行なうことも可能である。また、目的に応じて加水分解後のアルコール等を加熱および/または減圧下に適当量除去して使用することも可能であるし、その後に適当な溶媒を添加することも可能である。

【0065】かかる有機ケイ素化合物とともに用いられるアルミニウムキレート化合物としては、前記の一般式(2)で示されるアルミニウムキレート化合物が特に好ましく用いられる。

【0066】一般式(2)で示されるアルミニウムキレート化合物としては、各種化合物を挙げることができるが、組成物への溶解性、安定性、硬化触媒としての効果などの観点から特に好ましいのは、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセタセートモノアセチルアセトネート、アルミニウムージーナーブトキシドモノエチルアセタセート、アルミニウムージーisoprotopokシドモノメチルアセトアセテートなどである。これらのアルミニウムキレート化合物は、D層を成すコーティング組成物について1種または2種以上を混合して使用することも可能である。

【0067】上記の組成物は、通常揮発性溶媒に希釈して液状組成物として塗布されることが好ましいが、溶媒として塗布されるものは、特に限定されないが、使用にあたっては被塗布物の表面性状を損なわぬことが要求され、さらには組成物の安定性、基材に対するぬれ性、揮発性などをも考慮して決められるべきである。また、溶媒は1種のみならず2種以上の混合物として用いることも可能である。これらの溶媒としては水、各種アルコール、エステル、エーテル、ケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルイミダゾリジノンなどの溶媒が挙げられる。

【0068】また、かかる硬化被膜には、被膜の耐久性向上および線膨張率の適正化を目的として、添加剤として前記の無機微粒子を加えても良い。その中でも、平均粒子径が約5～200ミクロンの微粒子状シリカが好ましく使用される。この微粒子状シリカとは、高分子量無水ケイ酸の水および/またはアルコールなどの有機溶媒中の

コロイド状分散体である。本発明の目的のためにには平均粒子径約5～50μmのものが使用されるが、約7～50μmの径のものが特に好ましい。平均粒子径が約5μmに満たないものは分散状態の安定性が悪く、品質の一
定したものを得ることが困難であり、また200μmを越えるものは生成塗膜の透明性が悪く、濁りの大きなものしか得られない。

【0069】さらに、かかる硬化被膜には添加剤、各種改良剤を含有させることも可能である。添加剤としては、表面平滑性を改良する目的で各種の界面活性剤が使用可能であり、具体的には、シリコン系化合物、フッ素系界面活性剤、有機界面活性剤などが使用できる。改良剤としては、親水性樹脂および有機ケイ素化合物と相溶性のよい有機ポリマー、例えばアルコール可溶性ナイロン、さらにはエチルシリケート、n-ブロピルシリケート、i-ブロピルシリケート、n-ブチルシリケート、sec-ブチルシリケート、t-ブチルシリケートなどの4官能シラン化合物も添加することが可能である。また、各種エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂なども好適である。さらには、硬化促進や低温硬化などを可能とする目的で各種の硬化剤を併用してもよい。硬化剤としては各種エポキシ樹脂硬化剤、あるいは各種有機ケイ素樹脂硬化剤などが使用される。これらの硬化剤の具体例としては、各種の有機酸およびそれらの酸無水物、窒素含有有機化合物、各種金属錯化合物、あるいは金属アルコキシド、さらにはアルカリ金属の有機カルボン酸塩、炭酸塩などの各種塩、さらには、過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤などが挙げられる。これらの硬化剤は2種以上混合して使用することも可能である。これらの硬化剤の中でも、コーティング組成物の安定性、コーティング後の被膜の着色の有無などの点から、特に前記のアルミニウムキレート化合物が有用である。

【0070】これらの親水性樹脂および有機ケイ素化合物以外の添加成分は、本発明の親水性樹脂および有機ケイ素化合物を主成分としてなる硬化被膜の組成物から形成される塗膜に対してガスバリヤ性、耐熱性、耐候性、接着性あるいは耐薬品性など本発明が適応される用途に応じて種々の実用特性を改良し得るものである。

【0071】また、かかる硬化被膜を形成するための組成物の調整においては、例えば各成分を単に混合する方法あるいは成分によってはあらかじめ加水分解などの処理を施したもの用いてさらに他の成分を混合する方法などが挙げられ、これらはいずれも本発明の組成物製造には有用な方法である。

【0072】かかる硬化被膜のコーティング組成物の透明樹脂への塗布手段としては、刷毛塗り、浸漬塗り、ローリル塗り、スプレー塗装、スピン塗装、流し塗りなどの通常行なわれる塗布方法が容易に使用可能である。

【0073】コーティング組成物の塗布にあたっては、

清浄化、密着性、耐水性等の向上を目的として各種の前処理を施すことも有効な手段である。特に好ましく用いられる方法としては活性化ガス処理、薬品処理、紫外線処理などが挙げられる。これらの前処理は、連続的または段階的に併用して実施することも十分可能である。前記の活性化ガス処理とは、常圧もしくは減圧下において生成するイオン、電子あるいは励起された気体による処理である。これらの活性化ガスを生成させる方法としては、例えばコロナ放電、減圧下での直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電などによるものである。

【0074】ここで使用されるガスは特に限定されるものではないが、具体例としては酸素、窒素、水素、炭酸ガス、二酸化硫黄、ヘリウム、ネオン、アルゴン、フレオン、水蒸気、アンモニア、一酸化炭素、塩素、一酸化窒素、二酸化窒素などが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上混合しても使用可能である。前記の中では好ましいガスとしては、酸素を含んだものが挙げられ、空気などの自然界に存在するものであっても良い。さらに好ましくは、純粋な酸素ガスが密着性向上に有効である。さらには同様の目的で前記処理に際しては被処理基材の温度を挙げることも可能である。

【0075】薬品処理の具体例としては、(i)苛性ソーダなどのアルカリ処理、(ii)塩酸、硫酸、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウムなどの酸処理、(iii)有機溶剤処理などが挙げられる。

【0076】以上の前処理は連続的、または段階的に併用して実施することも十分可能である。

【0077】本発明の親水性樹脂と有機ケイ素化合物を主成分としてなる硬化被膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、ガスバリヤ性付与、接着強度の保持、硬度、金属酸化膜および/または金属窒化膜の耐久性、透明導電膜の耐久性などの観点から0.1～150μmの間で好ましく用いられる。特に好ましくは0.3～70μmである。また、被膜の塗布にあたって、作業性、被膜厚さ調節などから各種溶剤により希釈して用いられるが、希釈溶剤としては例えば、水、アルコール、エチル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが目的に応じて種々使用可能であり、必要に応じて混合溶媒を使用することも可能である。

【0078】かかる硬化被膜は、前記コーティング組成物を硬化させることによって得られるが、硬化は加熱処理によって行なわれる。加熱温度はコーティング組成物の組成、透明樹脂の耐熱性を考慮して適宜選択されるが、好ましくは50～250°Cである。50°C以下では、硬化が不充分であり、250°C以上では、硬化被膜の着色や劣化を生ずる。

【0079】また、本発明の親水性樹脂と有機ケイ素化合物を主成分としてなる硬化被膜のガスバリヤ性は、5

0 [cc/m² · day · atm] 以下が好ましく用いられる。より好ましく 10 [cc/m² · day · atm] 以下である。

【0080】なお、かかる硬化被膜は、そのガスバリヤ性、導電性、耐久性、耐熱性、耐擦傷性および耐薬品性をさらに向上させる目的から、同一組成比、あるいは異種組成比からなる組成物を 2 層以上設けてなる多層膜として形成させても何ら問題はない。

【0081】かかる硬化被膜を有する透明樹脂の透明性は、無着色時の全光線透過率を指標として表した場合、60%以上が好ましく、さらには 80%がより好ましい。また、光学等方性が要求される用途、例えば、液晶ディスプレイ用基板、光ディスク基板等の場合は、複屈折は 30 nm 以下が好ましく、さらには 15 nm 以下がより好ましい。

【0082】本発明の E 層をなす金属酸化物膜および/または金属塗化物膜を成膜する方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマ CVD 法、高周波放電方式、直流方式、マグネットロン方式などのスパッタリング法などの手法を用いることができるが、高ガスバリヤ性を付与するためには、スパッタリング法が好ましく使用され、その中でも高周波放電方式スパッタリング法がより好ましく使用される。高周波放電スパッタリング法により成膜された金属酸化物膜は、誘電体、または絶縁体である金属酸化物をスパッタリングゲートとして用い、不活性ガス雰囲気下および/または活性ガス雰囲気下で成膜される。また、スパッタリング用ガスとしては、He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn 等の不活性ガス好ましく用いられるが、コスト、入手の容易性、スパッタリング率の観点から、Ar が特に好ましく使用される。また、活性化ガスとしては、O₂、N₂、CO、CO₂ 等が用いられるが、金属酸化物膜成膜に際しては、スパッタリング中の酸素欠損を補う目的で、O₂ が好ましく用いられる。O₂ 濃度（不活性ガスに対する分圧）としては、無機微粒子を含む硬化被膜の種類、基板温度、ターゲット材料、スパッタリングレイト、投入電力によって適宜選択されるが、0.1 ~ 10% が一般的である。本発明においては、透明被膜のプラズマダメージの軽減の観点から 5% 以下が好ましく、より好ましくは 1% 以下である。また、ガスバリヤ性、高透明性、接着性、耐熱性、耐薬品性の観点から成膜時の基板温度は、透明樹脂、硬化被膜の種類などによって適宜選択される。金属酸化物膜および/または金属塗化物膜の材料としては、例えば、Si、Zr、Ti、Y、Yb、Mg、Ta、Ce、Hf、などからなる金属、SiO₂、ZrO₂、TiO₂、Y₂O₃、Yb₂O₃、MgO、Ta₂O₅、CeO₂、HfO₂ などからなる金属酸化物膜、Si₃N₄ などの金属塗化物から選ばれた 1 種、あるいは 2 種以上の混合物が挙げられるが、コスト、透明性、ガスバリヤ性、金属酸化物膜上に設けられる透明導電膜の耐久性の観点から、Si、Al、Ti から選ば

れた 1 種、あるいは 2 種以上の混合物の金属の酸化物あるいは Si₃N₄ などの金属塗化物が好適である。金属酸化物膜および/または金属塗化物膜のガスバリヤ性は、100 [cc/m² · day · atm] 以下が好ましく用いられる。より好ましく 0.01 ~ 50 [cc/m² · day · atm] である。金属酸化物膜および/または金属塗化物膜の膜厚は、特に限定されないが、成膜時間、ガスバリヤ性付与、透明導電膜の耐久性の観点から、好ましくは 50 ~ 2000 オングストローム、より好ましくは 100 ~ 1200 オングストロームである。

【0083】本発明において設けられる染料受容層は、B 層-無機微粒子を含む硬化被膜のうちの 1 層、または、D 層-親水性樹脂と有機ケイ素化合物を主成分としてなる硬化被膜のうちの 1 層を分光特性の異なる複数の染料で染め分け色パターンを与えることで形成される。B 層または D 層の染色方式は、特に限定されないが、(1) フォトリソグラフィー技術による染色浴を用いる方法、または、(2) 熱昇華性染料を用いた色パターン転写方法などが好ましく用いられる。

【0084】(1) 法では、次の工程を経て色パターンが形成される。

【0085】・染料受容層上にフォトレジストパターンを形成する。

【0086】・所定の分光特性を有する染料を水、アルコールまたは有機溶剤などの溶媒中に溶解または均一に分散させ染料浴を形成し、染料受容層を染料浴中で該染料と接触させこれを発色し、色パターンを形成する。

【0087】・レジストパターンを、染料受容層表面から剥離する。

【0088】なお、レジスト層を構成するために使用するレジストの種類は特に制限されない。また、レジストの塗布方法は、特に限定されず、通常、乾燥後の膜厚が 0.5 ~ 2 μm になるように塗布する。また、レジスト層のバーニングはパターンマスクを介して紫外線などの放射線を照射し、続いて現像し、必要に応じてリンス処理を行い、乾燥することにより行われる。また、

(1) 法で用いられる染料は、特に限定されないが、酸性染料、反応性染料、分散染料などが好ましく用いられる。

【0089】また、(2) 法では、次の工程を経て色パターンが形成される。

【0090】・熱昇華性染料、およびエチルセルロースなどの染料支持物質をイソプロピルアルコールなどの溶剤に均一に分散させ、インキとする。

【0091】・得られたインキを用い、紙あるいは樹脂板など、平滑な面を有するインキ受容体の表面に色パターンを印刷する。

【0092】・色パターンが印刷されたインキ受容体を、染料受容層に密着させ、150 ~ 250°C に加熱し、昇華性染料からなる色パターンを染料受容層に転写

させる。(2)法で用いられるインキの調整方法や、印刷手法は特に限定されない。

【0093】本発明によって得られた染料受容層は、B層-無機微粒子を含む硬化被膜を染料受容層とした場合、無機微粒子を含む硬化被膜形成時に生じる架橋時の収縮が無機微粒子を含有する分だけ緩和されるため、例えば、STN方式液晶ディスプレイ用カラーフィルターに必要な±0.1μm以内の表面の平滑性は十分保持される。また、無機微粒子を含有する染料受容層中で染料は無機微粒子間に挟持されて存在しているため、染料の溶出は起こりにくく、かつ、染料の堅ろう度は向上する。さらに、D層-親水性樹脂と有機ケイ素化合物を主成分としてなる硬化被膜やE層-金属酸化物および/または金属塗化物膜を含む光学物品においては、染料受容層はこれらのガスバリヤ性に優れた被膜層に挟まれ、酸素や水分の影響を受けにくく、染料の耐候性は向上する。これらの理由により、本発明の光学物品については、染料受容層に対する保護層は特に必要としない。

【0094】なお、本発明のプラスチック光学物品を構成する各層、すなわちA層-透明樹脂、B層-無機微粒子を含む硬化被膜、C層-透明導電膜、D層-親水性樹脂と有機ケイ素化合物を主成分としてなる硬化被膜、E層-金属酸化物および/または金属塗化物膜の組み合わせ方法および積層順序は、少なくともA層、B層、C層、D層およびE層をそれぞれ1層以上含まれていれば各層の組み合わせ方法および積層順序は特に限定されない。また、前記の各層について、1つの光学物品についてそれぞれの種類の層を複数有することは、何ら問題はない。

【0095】本発明のプラスチック光学物品を構成する各層の組み合わせ方法および積層順序として好ましく用いられる例は、B-A-D-B-C、B-A-B-D-C、B-D-A-B-C、D-B-A-B-C、B-D-A-D-B-C、D-B-A-B-D-C、B-A-B-D-E、B-A-B-E-D、D-B-A-B-E、B-A-D-B-E、B-D-A-B-E、B-A-E-B-D、B-E-A-B-D、B-A-D-E-B、B-A-E-D-B、B-D-A-E-B、D-B-A-B-D-E、D-B-A-B-E-D、B-D-A-D-B-E、D-B-A-E-B-D、B-D-A-D-E-BまたはB-D-A-E-D-Bなどがあり、C層およびE層をともに有する光学部品については、B-A-B-D-E-C、D-B-A-B-E-C、B-A-D-B-E-C、B-D-A-B-E-C、B-D-A-B-D-E-CまたはB-D-A-D-B-E-Cなどが挙げられる。さらに、本発明のプラスチック光学部品を液晶ディスプレイ用などの透明導電膜材料兼カラーフィルターとして用いる場合、各層の組み合わせ方法および積層順序として、B-A-B-D-E-C、B-A-D-B-E-C、B-D-A-B-E

-CまたはB-D-A-D-B-E-Cがさらに好ましく用いられる。

【0096】本発明によって得られるプラスチック光学物品は、色分解性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性、ガスバリヤ性、耐衝撃性、グレーシング性、耐薬品性などに優れることから、カラー液晶表示素子、カラー固体撮像素子などにおいて色分解用途のカラーフィルターとして好ましく用いられる。

【0097】また、本発明のプラスチック光学物品のうち、ITOなどの透明導電膜を有する光学物品は、色分解性、導電性および透明性などに優れることから、カラーフィルター付き透明導電膜材料としての利用が可能である。本発明のプラスチック光学物品をカラーフィルター付き透明導電膜材料として用いる場合、機械的特性を考慮して、その厚みは0.1~1.0mmであることが好ましく、より好ましくは0.3~1.0mmである。

【0098】また、本発明の透明導電膜を有するプラスチック光学物品は、その透明導電膜の導電性が高温においても維持されることから耐熱性カラーフィルター付き透明導電膜材料として用いることができる。特に、液晶ディスプレイ用途の基板兼カラーフィルターとして好ましく使用される。この耐熱性透明導電膜基板兼カラーフィルターはTN (Twisted Nematic)型、STN (Super Twisted Nematic)型、強誘電液晶 (FLC : Ferroelectric Liquid Crystal)型などの単純マトリックス型、MIM (Metal-Insulator-Metal)型、TFT (Thin-Film Transistor)型などのアクティブマトリックス型などの液晶ディスプレイに適用可能であるが、製造プロセスが比較的単純であることから単純マトリックス型液晶ディスプレイに好ましく用いられる。

【0099】また、かかる耐熱性透明導電膜材料によって液晶を挟んだ構成において、液晶層を挟持した基板は、高度なガスバリヤ性を有するB層-親水性樹脂と有機ケイ素化合物を主成分としてなる硬化被膜、およびE層-金属酸化物および/または金属塗化物膜を持ち、液晶層はこれら複数の高ガスバリヤ性層に挟持された構造となる。よって、基板自身の通気性、透湿性が大幅に低減するとともに、染料受容層および液晶層への通気性、透湿性が大幅に改良され、酸素の透過による染料および液晶部質の劣化、水分の透過による表示装置消費電力の増加等の問題が解決され、カラーフィルター層および液晶ディスプレイ全体の寿命と信頼性が大きく改善される。

【0100】本発明のプラスチック光学物品を用いた液晶ディスプレイの製造方法としては、公知の方法を適用することができる。例えば、単純マトリックス型液晶ディスプレイの場合〔液晶デバイスハンドブック（日本学术振興会第1-4-2委員会編、日刊工業新聞社発行、1989年刊行）p. 531参照〕、カラーフィルター付き基板を洗浄後、透明導電膜成膜、透明導電膜微細加工

(レジスト塗布、現像、エッチング、レジスト洗浄除去)、配向膜形成、ラビング処理、洗浄、シール剤印刷、基板張合せ、加熱・加圧、真空脱気、液晶注入、注入口封止、液晶セル分断、偏光板・光反射板等の張付けなどの工程を順次経ることによって液晶ディスプレイ素子が得られる。これらの液晶ディスプレイ製造工程においては、該プラスチック光学物品を使用した液晶ディスプレイ用基板の耐熱性、機械的特性、機械的特性などの諸特性を考慮して製造条件が設定されるべきである。

【0101】

【実施例】以下、本発明を実施例をもとにさらに具体的に説明する。

【0102】透明樹脂の諸特性は以下のように測定した。

【0103】(a) 全光線透過率、黄色度

スガ試験機(株)製、SMコンピューターを用いて測定した。

【0104】(b) ヘーズ

スガ試験機(株)製、全自動直読ヘーズコンピューター メーター HGM-2DP型を用いて測定した。

【0105】(d) 耐溶剤性

アセトンを含浸させたガーゼで表面をラビングし、その時の光沢変化を目視により評価した。

【0106】(e) ガラス転移温度

Mettler社製 DSC30を用いて測定した。ガラス転移温度は、JIS規格K-7121に従ってデータ処理し、2nd runのT_{mg}を用いた。また、各硬化被膜を設け、染色を行った光学物品については以下のように測定した。

【0107】(a) 全光線透過率、黄色度、色度

スガ試験機(株)製、SMコンピューターを用いて測定した。

【0108】(b) 耐擦傷性

#0000のスチールワールで表面を擦り、傷つき具合から判定した。

【0109】(c) 接着性

被膜表面に1mmの基材に達するゴバン目を被膜の上から鋼ナイフで100個入れて、セロハン粘着テープ(商品名“セロテープ”、ニチバン株式会社製)を強くはりつけ、90度方向に急速にはがし、塗膜剥離の有無を調べた。

【0110】(d) 被膜厚

小坂研究所(株)製 表面粗さ測定器 SE-3300で測定した。

【0111】(e) 耐熱性

サンプルをガラス板上に置き、150°Cにて2時間加熱した後、表面の状態(平滑性など)を観察した。

【0112】(f) 機械的特性

室温における曲げ試験は、JIS K-7203に基づいて行った。また、170°Cにおける曲げ試験は、TO

M万能型試験機(新興通信(株)製)を用い、支点間距離10mm、曲げ速度0.5mm/minの条件にて170°Cにおける曲げ弾性率を測定した。

【0113】(g) 黄変性

白紙上にプラスチック光学物品を置き、目視で黄変の程度を調べた。

【0114】(h) ガスバリヤ性

MOCON社製 OX-TRAN 2/20 MHを用いて、等圧式クロメトリック法により酸素透過率を測定した。

【0115】また、透明導電膜を設けた光学物品については以下のように測定した。

【0116】(a) 外観

目視で観察した。

【0117】(b) 表面抵抗

Loresta MCP-TESTER-FP(三菱油化(株)製)を使用し、室温で測定した。

【0118】(c) 接着性

被膜表面に1mmの基材に達するゴバン目を被膜の上から鋼ナイフで100個入れて、セロハン粘着テープ(商品名“セロテープ”、ニチバン株式会社製)を強くはりつけ、90度方向に急速にはがし、塗膜剥離の有無を調べた。

【0119】(d) 被膜厚

小坂研究所(株)製 表面粗さ測定器 SE-3300で測定した。

【0120】(e) 耐熱性

180°Cに設定したオーブン中に2時間加熱した後に室温まで冷却し、プラスチック光学部品または透明導電膜を製膜した後のプラスチック光学部品の外観を目視で観察した。

【0121】(f) 耐薬品性

40°C 3%苛性ソーダ水溶液中に5分間プラスチック光学部品または透明導電膜を製膜した後のプラスチック光学部品を浸漬し、その後流水で5分間洗浄を行い、精製水で置換した後にガーゼで水切りを行って外観を目視で観察した。

【0122】(g) ガスバリヤ性

MOCON社製 OX-TRAN 2/20 MHを用いて、等圧式クロメトリック法により酸素透過率を測定した。

【0123】また、金属酸化膜および/または金属窒化膜を設けた光学物品については以下のように測定した。

【0124】(a) 外観

目視で観察した。

【0125】(b) 接着性

被膜表面に1mmの基材に達するゴバン目を被膜の上から鋼ナイフで100個入れて、セロハン粘着テープ(商品名“セロテープ”、ニチバン株式会社製)を強くはりつけ、90度方向に急速にはがし、塗膜剥離の有無を調べた。

べた。

【0126】(c) 被膜厚

小坂研究所(株)製 表面粗さ測定器 SE-3300 で測定した。

【0127】(d) 耐熱性

180°Cに設定したオーブン中に2時間加熱した後に室温まで冷却し、プラスチック光学物品の外観を目視で観察した。

【0128】(e) 耐薬品性

40°C 3%苛性ソーダ水溶液中に5分間プラスチック光学物品を浸漬し、その後流水で5分間洗浄を行い、精製水で置換した後にガーゼで水切りを行って外観を目視で観察した。

【0129】(f) ガスバリヤ性

MOCON社製 OX-TRAN 2/20 MHを用いて、等圧式クロメトリック法により酸素透過率を測定した。

【0130】実施例1

(1) 透明樹脂の調製

イソプロピルマレイミド 26.5 g

スチレン 18.5 g

ジビニルベンゼン 5.0 g

アゾビスイソブチロニトリル 0.05 g

を混合、溶解させ、キャスト重合により、注型成形した。キャスト重合は、次のように行った。

【0131】大きさ150mm×150mm、厚さ5mmの2枚のガラス板の外周辺部を、軟質塩化ビニル製ガスケットで貼り、2枚のガラス板の距離が0.5mmになるように組立てた。この組立てたガラス板の中へ、前記の単量体混合物を注入し、70°Cで8時間、100°Cで1時間、さらに150°Cで1時間重合させ、架橋構造からなる透明な成形板(以下、成形板(I)とする)を得た。

【0132】この成形板(I)のガラス転移温度は180°Cであり、全光線透過率は90%であった。また、室温における曲げ弾性率は398kg/mm²、曲げ強さ9kg/mm²を示し、耐溶剤性も良好なものであった。

【0133】(2) 無機微粒子を含む硬化被膜

(a) コーティング組成物(A)の調製

回転子を備えた反応器中にアーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン95.3gを仕込み、液温を10°Cに保ち、マグネチックススターラーで攪拌しながら0.01規定の塩酸水溶液21.8gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物を得た。

【0134】得られた加水分解物117.3gにメタノール216g、ジメチルホルムアミド216g、シリコン系界面活性剤0.5g、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名エピコート827)67.5gを添加混合し、さらにコロイド状シリ

カゾル(触媒化成工業(株)製、商品名OSCAL-1 132、平均粒子径13mμ)270g、アルミニウムアセチルアセトネット13.5gを添加し、充分攪拌した後、コーティング組成物(A)とした。

【0135】(b) プラスチック光学物品の作成

前記(1)によって得られた成形板(I)に、前記(2)-(a)で調製したコーティング組成物(A)を引上げ速度20cm/分の条件で浸漬塗布し、ついで90°C/10分の予備硬化を行い、さらに110°C/4時間加熱して、成形板(I)上に透明な硬化被膜を設けた。以下、得られた無機微粒子を含む硬化被膜を有する成形板を成形板(II)とする。

【0136】(3) 無機微粒子を含む硬化被膜の染色

前記(2)によって得られた成形板(II)に、ボジ型レジスト「PFR-3003」(日本合成ゴム(株)製)を回転数3000rpmでスピンドルコートした後、80°C、10分間乾燥処理し、成形板(II)上にフォトレジスト層を設けた。その後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して紫外線を照射し、現像液「PD524」(日本合成ゴム(株)製)を用いて現像処理することによってレジストパターン層を得た。このレジストパターン層付き成形板(II)を、赤色の分散染料ミケトン・PS・レッド4BF1gと純水500gよりなる染色浴に80°Cで5分間浸漬し、染料受容層となる無機微粒子を含む硬化被膜の染色を行った。その後、レジストパターン層全体に紫外線を照射し、上記の現像液によってフォトレジスト層を除去し、水洗乾燥の後、染料受容層となる無機微粒子を含む硬化被膜に第一の色パターン(赤)を形成した。

【0137】次に、上記と同様の手順によって、レジストパターン層の形成-染色-レジストパターン層の除去の操作を繰り返して行い、第二(緑)、第三(青)の色パターンを形成し、カラーフィルター層を形成した。この、カラーフィルター層形成後の成形板を成形板(III)とする。

【0138】(4) 透明導電膜の製膜

前記(3)によって得られた成形板(III)の一方の表面上に、ITOを主成分とする透明導電膜を直流マグネットロンスパッタリング法により、以下の条件で約1000オングストローム製膜した。

【0139】スパッタリング条件

ターゲット材料 : ITO (SnO₂ 10wt%)

スパッタ導入ガス : Ar およびO₂

スパッタ製膜真空度 : 2.0 × 10⁻³ Torr

投入電力 : 1.5 kw

基板温度 : 120 °C

スパッタリングレート : 100-オングストローム/分
単純マトリックス型液晶ディスプレイの製造方法の公知の方法の一つである「液晶デバイスハンドブック」(日

本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社発行、1989年刊行) p. 531記載の方法に従い、透明導電膜微細加工(レジスト塗布、現像、エッチング、レジスト洗浄除去)、配向膜形成、ラビング処理、洗浄、シール剤印刷、基板張合せ、加熱・加圧、真空脱気、液晶注入、注入口封止、液晶セル分断、偏光板・光反射板等の張付けなどの工程を順次経て単純マトリックス型液晶ディスプレイを製作したところ、染料受容層への染料の固着が十分な赤色、緑色、青色のパターンを有するカラー液晶ディスプレイが得られた。

【0140】実施例2

実施例1において、(3)の操作を下のように代えて行った。

【0141】(3)無機微粒子を含む硬化被膜の染色赤色の昇華性染料であるカヤセット・レッドB、5gに対し、エチルセルロース5gおよびイソプロピルアルコール90gを加えたものを、赤色インクとして調整した。同様にカヤセット・ブルーFR(青色)、カヤセット・ブルーFR/カヤセット・イエローA-G(1:1)混合物(緑色)それぞれ用いて、青色インクおよび緑色インクを調整した。得られた3種類のインクを用いて、スクリーン印刷法により赤色、緑色、青色のパターンを、上質紙にモザイク状に印刷し、転写剤とした。このパターンが印刷された上質紙を、成形板(II)の染料受容層となる無機微粒子を含む硬化被膜の表面に100g/cm²の圧力下で押し付け、200°C・5分間の条件で成形板(II)の無機微粒子を含む硬化被膜の表面にモザイク状の赤色、緑色、青色のパターンを転写印刷し、成形板(II)上にカラーフィルター層を形成した。この、カラーフィルター層形成後の成形板を成形板(II)とする。

【0142】実施例2によって得られた光学物品のITO膜を形成した面の室温における表面抵抗は、22オーム/□であった。このITO膜を設けた透明板を180°Cにて1時間加熱した後に室温まで冷却し、再び表面抵抗を測定したところ初期の値と同じ22オーム/□であり、外観に何ら変化がなく、優れた耐熱性を有することを確認した。また、得られた光学物品を用い、実施例1と同様に単純マトリックス型液晶ディスプレイを製作したところ、染料受容層への染料の固着が十分な赤色、緑色、青色のパターンを有するカラー液晶ディスプレイが得られた。

【0143】実施例3

実施例1において、(2)以後の操作を下のように代えて行った。

【0144】(2)親水性樹脂と有機ケイ素化合物を主成分としてなる硬化被膜の形成

(a)コーティング組成物-(B)-の調製

前記(2)-(a)に準じて作られたアーチリシドキシプロピルトリメトキシランの加水分解物5gに、ポリ

ビニルアルコール(平均重合度600、ケン化度91.0~94.0モル%)の50重量%の水溶液90gをビーカーに秤量した後、攪拌下で水260g、1、4ジオキサン50g、シリコン系界面活性剤0.5g、アルミニウムアセチルアセトナート5gをそれぞれ添加し、さらにコロイド状シリカゾル(触媒化成工業(株)製、商品名OSCAL-1132、平均粒子径13μm)166.7g、アルミニウムアセチルアセトナート5gを添加し、十分攪拌混合してコーティング組成物(B)とした。

【0145】(b)塗布およびキュア

前記(1)によって得られた成形板(I)をカセイソーダ水溶液を用いて浸漬処理した後、コーティング組成物(B)を用い、引上げ速度10cm/分の条件で浸漬塗布し、ついで90°C/5分の予備硬化を行い、さらに140°C/2時間加熱して、成形板(I)上に硬化被膜を設けた。得られた親水性樹脂と有機ケイ素化合物を主成分としてなる硬化被膜を有する成形板を、以下成形板(IV)とす

(3)無機微粒子を含む硬化被膜

(a)コーティング組成物(A)の調製

回転子を備えた反応器中にアーチリシドキシプロピルトリメトキシラン95.3gを仕込み、液温を10°Cに保ち、マグネットクススターラーで攪拌しながら0.01規定の塩酸水溶液21.8gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、アーチリシドキシプロピルトリメトキシランの加水分解物を得た。

【0146】得られた加水分解物117.3gにメタノール216g、ジメチルホルムアミド216g、シリコン系界面活性剤0.5g、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名エピコート827)67.5gを添加混合し、さらにコロイド状シリカゾル(触媒化成工業(株)製、商品名OSCAL-1132、平均粒子径13μm)270g、アルミニウムアセチルアセトナート13.5gを添加し、充分攪拌した後、コーティング組成物(A)とした。

【0147】(b)プラスチック光学物品の作成

前記(2)によって得られた成形板(IV)に、前記

(3)-(a)で調製したコーティング組成物(A)を引上げ速度20cm/分の条件で浸漬塗布し、ついで90°C/10分の予備硬化を行い、さらに110°C/4時間加熱して、成形板(III)上に透明な硬化被膜を設けた。以下、得られた無機微粒子を含む硬化被膜を有する成形板を成形板(V)とする。

(4)無機微粒子を含む硬化被膜の染色

(5)透明導電膜の製膜

前記(4)によって得られた成形板(VI)の一方の表面に、ITOを主成分とする透明導電膜を直流マグネットロジンスパッタリング法により、以下の条件で約1.0-0.0オングストローム製膜した。

【0149】スパッタリング条件

31

ターゲット材料 : ITO (SnO₂ 10wt %)
 スパッタ導入ガス : Ar および O₂
 スパッタ製膜真空度 : 2.0 × 10⁻³ Torr
 投入電力 : 1.5 kw
 基板温度 : 120 °C
 スパッタリングレイト : 100 オングストローム/分
 得られた光学物品の ITO 膜を形成した面の室温における表面抵抗は、22 オーム/□であった。この ITO 膜を設けた透明板を 180 °C にて 1 時間加熱した後に室温まで冷却し、再び表面抵抗を測定したところ初期の値と同じ 22 オーム/□ であり、外観に何ら変化がなく、優れた耐熱性を有することを確認した。また、得られた光学物品を用い、実施例 1 と同様に単純マトリックス型液晶ディスプレイを製作したところ、染料受容層への染料の固着が十分な赤色、緑色、青色のパターンを有するカラー液晶ディスプレイが得られた。

【0150】実施例 4

実施例 3において、(5) 以降の操作を下のように代えて行った。

【0151】(5) 金属酸化物膜の製膜

前記(4)によって得られた成形板(VI)の一方の表面に、金属酸化物の SiO₂ を高周波放電スパッタリング法により以下の条件で約 600 オングストローム製膜した。

【0152】スパッタリング条件

ターゲット材料 : SiO₂
 スパッタ導入ガス : Ar
 スパッタ製膜真空度 : 3.5 × 10⁻³ Torr
 投入電力 : 1.5 kw
 基板温度 : 120 °C
 スパッタリングレイト : 50 オングストローム/分

32

得られたプラスチック光学部品を成形板(VII)とする。

【0153】(6) 透明導電膜の製膜

前記(5)によって得られた成形板(VII)の SiO₂ 膜の表面に、ITO を主成分とする透明導電膜を直流マグネットロンスパッタリング法により、以下の条件で約 100 オングストローム製膜した。

【0154】スパッタリング条件

ターゲット材料 : ITO (SnO₂ 10wt %)

スパッタ導入ガス : Ar および O₂
 スパッタ製膜真空度 : 2.0 × 10⁻³ Torr
 投入電力 : 1.5 kw
 基板温度 : 120 °C
 スパッタリングレイト : 100 オングストローム/分
 得られた光学物品の ITO 膜を形成した面の室温における表面抵抗は、22 オーム/□ であった。この ITO 膜を設けた透明板を 180 °C にて 1 時間加熱した後に室温まで冷却し、再び表面抵抗を測定したところ初期の値と同じ 22 オーム/□ であり、外観に何ら変化がなく、優れた耐熱性を有することを確認した。また、得られた光学物品を用い、実施例 1 と同様に単純マトリックス型液晶ディスプレイを製作したところ、染料受容層への染料の固着が十分な赤色、緑色、青色のパターンを有するカラー液晶ディスプレイが得られた。

【0155】

【発明の効果】本発明により、透明性、色分解性、耐久性、耐熱性、導電性、ガスバリヤ性、耐擦傷性、および耐薬品性に優れたプラスチック光学物品を提供することができる。特に、カラー液晶表示素子、カラー固体撮像素子などにおいて色分解用途のカラーフィルターとして好適に用いられる。